

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-196370**

(43)Date of publication of application : **01.08.1995**

(51)Int.Cl.

C04B 35/563

C04B 35/565

C04B 35/58

(21)Application number : **04-249965** (71)Applicant : **LANXIDE TECHNOL CO LP**

(22)Date of filing : **18.09.1992** (72)Inventor : **MATSUMOTO ROGER LEE
KEN**

(30)Priority

Priority number : **91 779652** Priority date : **21.10.1991** Priority country : **US**

(54) **SINTERED SILICON CARBIDE CERAMIC PRODUCT**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sintered silicon carbide ceramic product having high fracture toughness by subjecting a blend of powders of silicon carbide, a metal and a sintering aid to hot press sintering and incorporating a dispersed phase of a high metal content silicide. CONSTITUTION: A blend of 50-99 wt.% „-phase, „-phase or „- and „-mixed phase silicon carbide, 1-50 wt.% Fe, Ni, Co or Mo and 0.02-20 wt.% sintering aid in the form of powders having ≤ 5 „m particle diameter is subjected to hot press sintering at 1,800-2,200°C and under 35-1,050 kg/cm² pressure to obtain the objective sintered silicon carbide ceramic product contg. 20-98 wt.% „-phase, „-phase or „- and „-mixed phase silicon carbide, 1-80 wt.% uniformly dispersed, nonagglomerated, high metal content silicide of Fe, Ni, Co or Mo in which the metal/silicon ratio is ≥ 1 and 0.02-20 wt.% at least one of oxides, nitrides or silicates of elements selected from the groups 2, 3, 4 and 13 of IUPAC and the lanthanides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196370

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/563				
35/565				
35/58	1 0 6 A			
			C 0 4 B 35/ 56	B
				1 0 1 F
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平4-249965	(71) 出願人	594142403 ランクサイド・テクノロジー・カンパニ ー・エルピー LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, L P アメリカ合衆国デラウェア州19714-6077, ニューアーク, マロース・ロード 1300
(22) 出願日	平成4年(1992)9月18日	(72) 発明者	ロジャー・リー・ケン・マツモト アメリカ合衆国デラウェア州19711, ニュ ーアーク, ベーバー・ミル・ファームズ, ランチ・コート 2
(31) 優先権主張番号	7 7 9 6 5 2	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(32) 優先日	1991年10月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 焼結炭化ケイ素セラミック製品

(57) 【要約】

【目的】 高金属含有率ケイ化物分散相を含む炭化ケイ素セラミック製品を提供すること。

【構成】 改良された焼結炭化ケイ素製品は、凝集せず、均一に分散した、金属／ケイ素比が1以上である、鉄、ニッケル、コバルト又はモリブデンの高金属含有率ケイ化物 1～80重量%を含む。炭化ケイ素出発物質はアルファ相、ベータ相又はアルファ相とベータ相との混合物でありうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分：(1) アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素又はアルファ相炭化ケイ素とベータ相炭化ケイ素との混合物 20～98%、(2) 凝集せず、均一に分散した、金属/ケイ素比が1以上である、鉄、ニッケル、コバルト又はモリブデンの高金属含有率ケイ化物 1～80%、及び(3) IUPAC第2、3、4、13群又はランタニド系列から選択された元素の酸化物、窒化物又はケイ酸塩の少なくとも1種類 0.02～20% (全ての%は組成物の総重量に基づく重量%である) を含むことを特徴とする、金属ケイ化物を含む焼結炭化ケイ素セラミック製品。

【請求項2】 炭化ケイ素の50重量%までの代わりに炭化ケイ素以外の少なくとも1種の耐火性窒化物、ホウ化物又は炭化物を用いることをさらに特徴とする請求項1記載のセラミック製品。

【請求項3】 成分(3) がイットリアとアルミナとの混合物であることをさらに特徴とする請求項1又は2に記載のセラミック製品。

【請求項4】 イットリアが1.0～6.0%の量で存在し、アルミナが1.0～4.0%の量で存在することをさらに特徴とする請求項3記載のセラミック製品。

【請求項5】 高金属含有率ケイ化物がFe₂Siであることをさらに特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のセラミック製品。

【請求項6】 Fe₂Siが5.0～12.0%の量で存在することをさらに特徴とする、請求項5記載のセラミック製品。

【請求項7】 高金属含有率ケイ化物がCoSiであることをさらに特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のセラミック製品。

【請求項8】 CoSiが5.0～12.0%の量で存在することをさらに特徴とする、請求項7記載のセラミック製品。

【請求項9】 高金属含有率ケイ化物がMo₂Si₃であることをさらに特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のセラミック製品。

【請求項10】 Mo₂Si₃が1.0～6.0%の量で存在することをさらに特徴とする、請求項9記載のセラミック製品。

【請求項11】 SiCが完全にベータ相SiCであることをさらに特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のセラミック製品。

【請求項12】 SiCがアルファ相SiCとベータ相SiCとの混合物であることをさらに特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のセラミック製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、破壊靱性を改良する分散相を含む炭化ケイ素セラミックスに関する。

【0002】 炭化ケイ素粉末は純粋形であるときに焼結

可能ではない。以前には、炭化ケイ素を緻密にするためにホウ素又は炭化ホウ素と炭素とが加えられた。通常、炭化ケイ素のベータ相が出発物質として用いられ、緻密化プロセスを続ける中にアルファ相への転移が生ずる。出発物質に関係なく、生ずるセラミックは約

【数1】

$$4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$$

の低い破壊靱性値を有する。モノリシック炭化ケイ素のこの低い破壊靱性値がその用途を限定する。

【0003】 エネルギー拡散の機構を提供する分散相の包含によって炭化ケイ素中の亀裂伝播を最小にすることができることが知られている。例えば、J. J. PetrovicとR. E. Honnell、「MoSi₂粒子強化SiC/Si₃N₄マトリックス複合体(MoSi₂ Particle Reinforced-SiC and Si₃N₄ Matrix Composites)」、*J. Mat. Sci. Lett.* 9 (1990) 1083-1084、はSiCと二ケイ化モリブデンとを混合して、SiC複合体の高温機械的性質を改良することを開示する。しかし、二ケイ化モリブデン粒子は緻密化を90%未満に抑制し、二ケイ化モリブデンの分散は不良であり、大きな凝塊が顕微鏡組織に見られる。Petrovic等は米国特許第5,069,841号中で、MoSi₂の合金と他の耐火性ケイ化物、例えばMo₂Si₃とのマトリックスを全体に分散したSiCと共に含む物質が改良された高温強度と恐らく改良された破壊靱性とを有することを開示する。

【0004】 本発明の焼結セラミック製品は(1) アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素又はアルファ相炭化ケイ素とベータ相炭化ケイ素との混合物 20～98%、(2) 凝集せず、均一に分散した、金属/ケイ素比が1以上である、鉄、ニッケル、コバルト又はモリブデンの高金属含有率ケイ化物 1～80%、及び(3) IUPAC第2、3、4、13群又はランタニド系列から選択された元素の酸化物、窒化物又はケイ酸塩の少なくとも1種類 0.02～20% (全ての%は組成物の総重量に基づく重量%である) を含む。

【0005】 本発明の炭化ケイ素組成物は例えばMo₂Si₃、Fe₂Siのような高金属含有率ケイ化物のみを含む。炭化ケイ素マトリックス中の高金属含有率ケイ化物の分散はエネルギー拡散機構を提供し、亀裂伝播を最小にし、製品の破壊靱性を改良する。

【0006】 本発明に用いる炭化ケイ素はアルファ相又はベータ相のいずれか又はアルファ相とベータ相との混合物である商業的炭化ケイ素でありうる。炭化ケイ素は組成物の総重量を基準にして50～99重量%の量で用いられる。炭化ケイ素の存在下で化学的に安定である、例えば炭化チタン、二ホウ化チタン、炭化ジルコニウム、二ホウ化ジルコニウムのような、他の耐火性化合物を炭化ケイ素の50重量%までの代わりに用いることが

できる。

【0007】本発明の炭化ケイ素の製造では、炭化ケイ素粉末に組成物の総重量を基準にして1~50重量%、好ましくは3~20重量%のMo、Fe、Co又はNiを混合する。これらの金属の酸化物、これらの金属相互の合金又はこれらの金属と他の金属との合金も用いることができる。

【0008】粉末混合物は0.02~20重量%、好ましくは0.5~10重量%の、焼結助剤として作用する化合物をも含む。焼結助剤はIUPAC第2群（アルカリ土類金属）、第3群（Sc、Y、La、Ac）、第4群（Ti、Zr、Hf）、第13群（B、Al、Ga、In、Tl）又はランタニド系列の元素の酸化物、窒化物もしくはケイ酸塩、又はこれらの混合物である。アルニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ジルコニウム及びイットリウムの酸化物が好ましい。酸化アルミニウムと酸化イットリウムとの組合せが最も好ましい。焼結製品に最適の性質を与えるために、初期混合物の製造に用いる成分は微粉状であるべきであり、好ましくは5ミクロン未満、最も好ましくは1ミクロン未満の粒度を有する。微粉状粒子が良好に分散し、粉末中に同様な物質の凝集が含まれないことが重要である。粉末を分散剤の存在下で微粉碎することによって、この分布が達成される。微粉碎は水性溶剤又は有機溶剤中で実施することができ、分散剤の選択は使用溶剤に依存する。一般的な水性分散剤はDARVAN®シリーズであり、これはR. T. Vanderbiltによって提供される、高分子電解質のアモンニウム塩である。使用ミルの種類はアトリクションミル、ボールミル又は振動ミルであり、微粉碎時間は用いる初期粉末の粒度に依存して、1時間~100時間の範囲である。長い微粉碎時間は微粉碎媒体（milling media）の大きい摩耗を生じ、短い微粉碎時間は不均一な混合と粒度の不完全な減少とを生ずる。好ましい微粉碎時間は8~24時間の範囲である。

【0009】微粉碎後に、溶剤を例えば噴霧乾燥によって除去することができる。溶剤除去が成分物質の凝集、凝集を生じてはならない。

【0010】本発明の粉末混合物を熱と圧力とを同時に加えることによって緻密化することが好ましい。好ましい処理方法は熱間圧縮、熱間アイソスタチック圧縮、ガス圧力焼結である。好ましい焼結温度範囲は1800℃~2200℃である。アルファ相の炭化ケイ素から出発した組成物を緻密化するためには、高温が必要である。最終物質中に出発ベータ相も望ましい場合には、高温はベータ相のアルファ相への転移を生ずるので、低温が望ましい。使用圧は35~1050kg/cm²（500~15,000psi）、好ましくは70~350kg/cm²（1000~5000psi）の範囲でありうる。焼結中の雰囲気と成分粉末との間の反応を阻止する

ために、例えばアルゴン又はヘリウムのような非酸化性、不反応性雰囲気を用いる。

【0011】焼結中に、金属又は金属化合物は現場で炭化ケイ素と反応して、高金属含有率ケイ化物を形成する。高金属含有率ケイ化物は、例えばMo₃Si₂、Fe₃Si₂、Co₃Si₂、CoSi₂、Ni₃Si₂及びFe₃Si₂のように、金属/ケイ素比が1以上であるケイ化物として定義される。モリブデンを用いる場合には、Mo₃Si₂の他に少量の炭化モリブデンが形成される。存在する高温熱力学的データはMoSi₂がMoCよりも安定であることを示しているので、この結果は予想外である。MoSi₂はMo₃Si₂よりも安定であると考えられる。

【0012】焼結セラミック製品は、（1）アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素又はアルファ相炭化ケイ素とベータ相炭化ケイ素との混合物 20~98%、（2）凝集せず、均一に分散した、金属/ケイ素比が1以上である、鉄、ニッケル、コバルト又はモリブデンの高金属含有率ケイ化物 1~80%、及び（3）IUPAC第2、3、4、13群又はランタニド系列から選択された元素の酸化物、窒化物又はケイ酸塩の少なくとも1種類 0.02~20%（全ての%は組成物の総重量に基づく重量%である）を含む。製品は（1）炭化ケイ素マトリックス、（2）高金属含有率ケイ化物の良好に分散した非凝集粒子、及び（3）マトリックスと分散ケイ化物との間の酸化物、窒化物又はケイ酸塩相から構成される。この製品は高い破壊靱性がSiCセラミックスに望ましい用途に有用である。

【0013】次の実施例では、粉末を小型振動ミルにおいて水と、分散剤としてのR. T. Vanderbiltから提供されるDARVAN®Cを用いて、16時間微粉碎する。スラリーを小型実験用噴霧乾燥器において噴霧乾燥し、粉末をアルゴン下で黒鉛ダイ中で単軸的に熱間圧縮する。焼結高密度を幾何学的に測定した。次に、緻密な焼結サンプルを平らに研削し、1μmダイヤモンド仕上げに研磨した。一部をピラミッド状ダイヤモンド硬度テスター（Vickers）によって押圧した（indented）。角から放射状に広がる亀裂を用いて、物質の破壊靱性を測定した。圧子（indenter）に1000gの荷重を15秒間与えた。測定後に、実施例2サンプルをさらに研磨して、発達した亀裂系の種類を測定した。インデントの深さの約半分が除去された後に、亀裂は残らなかった。従って、これらの物質中に発達した亀裂はPalmqvist亀裂として知られるものであった。靱性を算出するために、Palmqvist亀裂系に対して導出された式を用いた

〔（1）D. K. Shetty等、J. Mat. Sci., 20, 1873-82（1985）と、（2）J. Lankford、J. Mat. Sci. Lett., 1, 493-95（1982）を参照のこと〕。

【0014】実施例1

出発物質:

ベータ炭化ケイ素 84.6%

熱間圧縮条件

280kg/cm² (4000psi)
において2時間、2000℃

緻密化物質の顕微鏡組織は主として、約2μmの等軸粒子(ベータ相)と、偶発的な、2x5μmのサイズを有する細長い粒子(アルファ相)とを示す。Vickersインデント角から亀裂は発達せず、高靱性を実証した。

【0015】実施例2

熱間圧縮条件

280kg/cm² (4000psi)
において1時間、2000℃

【数2】

K_{IC} (リファレンス, 1) = 6.1 MPa√mK_{IC} (リファレンス, 2) = 5.8 MPa√m

緻密化物質の顕微鏡組織は5μm直径x1μm厚さの大体平板状の粒子を示す。破壊靱性の2種類の計算方法は非常に良好に一致する。得られた値は僅か約

【数3】

熱間圧縮条件

280kg/cm² (4000psi)
において1時間、2000℃

緻密化物質の顕微鏡組織は主として、約2μmの等軸粒子と、偶発的な3μmx5-10μm長さの細長い大きい粒子とを示す。Vickersインデント角から亀裂は発達せず、高靱性を実証した。

【0017】実施例4

熱間圧縮条件

280kg/cm² (4000psi)
において2時間、2000℃

*コバルト金属(2μm)

10.0%

アルミナ

3.6%

* イットリア

1.8%

結果

密度=3.32g/cc
(95.7%TD)

相=ベータSiC+CoSi+少量の

アルファSiC

ロックウェルA硬度

(Ra)=93.1

強度=380MPa

※出発物質:

ベータ炭化ケイ素

81.9%

鉄金属≤45ミクロン

(-325メッシュ)

10.0%

アルミナ

2.7%

※ イットリア

5.4%

結果

密度=3.3g/cc

相=ベータSiC+Fe₂Si

硬度(Ra)=92.4

強度=400MPa

★

4 MPa√m

の値を有するモノリシック炭化ケイ素よりも非常に高い。

【0016】実施例3

出発物質:

ベータ炭化ケイ素

85.95%

コバルト金属(2μm)

10.00%

アルミナ

1.35%

★ イットリア

2.70%

結果

密度=3.33

相=ベータSiC+CoSi

+アルファSiC(痕跡量)

硬度(Ra)=92.8

強度=300MPa

☆出発物質:

ベータ炭化ケイ素

85.95%

モリブデン金属

10.00%

アルミナ

1.35%

☆ イットリア

2.70%

結果

密度=3.4g/cc

硬度(Ra)=94.3

強度=499MPa

相=ベータSiC+少量の

アルファSiC+

MoC+Mo₃Si₂

【数4】

$$K_{Ic}(\text{リファレンス. 1}) = 7.1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$$

$$K_{Ic}(\text{リファレンス. 2}) = 6.9 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$$

破壊靱性の2種類の計算方法は非常に良好に一致する。＊

＊これらの値は実施例2で得られた値よりも高く、モノリシック炭化ケイ素の値よりも非常に高い。これらの熱間圧縮条件下で、モリブデンはSiCと反応して、予想されるMoSi₂相ではなく、MoCとMo₃Si₂の両方を形成すると思われる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C04B 35/58

識別記号

庁内整理番号

Z

FI

技術表示箇所

C04B 35/56

101 K